

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034502

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

B22F 1/02

C23C 14/00

H01F 1/06

(21)Application number : 10-202448 (71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING  
CO LTD

(22)Date of filing : 17.07.1998 (72)Inventor : ISHIZAKA KAZUTOSHI

(54) ALLOY POWDER FOR NEODYMIUM-IRON-BORON BONDED MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve oxidation resistance, to suppress aggregation of fine powder particles and to obtain high magnetic characteristics by coating the surface of alloy particles with one of a fluorine compd. film, silicon oxide film and silicon nitride film to form a protective layer.

SOLUTION: The surface of the particles of an alloy powder for a bonded magnet is coated with a protective layer consisting of one of a fluorine compd. film, silicon oxide film and silicon nitride film. The average film thickness of the fluorine compd. film is preferably 0.1 to 0.2  $\mu\text{m}$ . The fluorine compd. film is formed, for example, by spraying a solvent in which the fluorine compd. is dissolved to the alloy powder while stirring the powder in a stirring machine at room temp., and then heating the stirring machine to 100 to 150° C at 1 to 3° C/min. temp. increasing rate. When the protective layer is a silicon oxide film or silicon nitride film, the average film thickness is preferably 0.001 to 0.1  $\mu\text{m}$ . The film can be formed by sputtering.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-34502  
(P2000-34502A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	E 4 K 0 1 8
C 2 3 C 14/00		C 2 3 C 14/00	A 4 K 0 2 9
H 0 1 F 1/06		H 0 1 F 1/06	A 5 E 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-202448	(71) 出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22) 出願日	平成10年7月17日 (1998.7.17)	(72) 発明者	石坂 和俊 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属 鉱山株式会社中央研究所内
		Fターム (参考)	4K018 BA18 BC22 BC28 KA46 4K029 AA02 BA42 BA43 BA58 CA05 5E040 AA04 BC01 BC08 CA01 HB14 HB17 NN17

(54) 【発明の名称】 Nd-F-e-B系ボンド磁石用合金粉末

## (57) 【要約】

【課題】 合金粉末の粒子表面を、熱的に安定でかつ空孔等の欠陥が少ない特定の保護層で被覆して耐酸化性を改善し、しかも微粉末同士の凝集を抑制することで磁石としたときに高磁気特性が実現されるNd-F-e-B系ボンド磁石用合金粉末を提供する。

【解決手段】 粒子表面が、フッ素化合物皮膜、酸化珪素皮膜、または、窒化珪素皮膜のいずれかで構成される保護層で被覆されたことを特徴とするNd-F-e-B系ボンド磁石用合金粉末。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Nd-F-e$ - $B$ 系合金の粒子表面がフッ素化合物皮膜で構成される保護層で被覆された $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末。

【請求項2】  $Nd-F-e-B$ 系合金の粒子表面が酸化珪素皮膜で構成される保護層で被覆された $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末。

【請求項3】  $Nd-F-e-B$ 系合金の粒子表面が窒化珪素皮膜で構成される保護層で被覆された $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末。

【請求項4】 保護層がスパッタリング法で形成された請求項2または請求項3に記載の $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末に関し、より詳しくは、粒子表面が保護層で被覆されて耐酸化性が改善され、しかも高磁気特性が実現される $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末に関する。

## 【0002】

【従来の技術】硬質磁性材料の粉末をバインダーを用いて成形したボンド磁石は、モーター、スピーカー、マイクロホン、小型発電機などの各種永久磁石材料として利用されている。近年の機器の小型化、高出力化に対応して、用いられる硬質磁性材料も高磁気特性を有する希土類合金磁石材料が使用されるようになってきている。

【0003】 $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末は、このような用途に用いられる硬質磁性材料で、通常液体急冷法によって製造される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末は、希土類元素である $Nd$ を有することから酸化されやすく、それが原因で磁気特性が低下してしまう。このため、ボンド磁石製造の際の加熱工程や、ハンドリングでの酸化によって磁気特性が劣化し、 $Nd-F-e-B$ 系合金の有する優れた磁気特性を最大限に活かすことは困難であった。

【0005】 $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末の耐食性を改善するためには様々な提案がなされている。例えば、粉末表面にリン酸塩処理やクロム酸塩処理などの化成処理を行う（例えば、特開平1-14902号公報）、亜鉛やアルミニウムを蒸着する（例えば、特開昭64-15301号公報）、高分子皮膜を形成する（例えば、特開平4-257202号公報）、金風つけをする（例えば、特開平7-142246号公報）等の技術である。

【0006】しかし、上記いずれかの方法を $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末に適用しても、耐酸化性は向上するが、粉末表面の性状が荒れて磁気特性が劣化する。

また、皮膜として十分な耐酸化性効果を得るためには数 $10\mu m$ 程度の膜厚にする必要があることから、磁気特性を発現する材料の体積分率が低下し、磁気特性の低下を招いてしまう。

【0007】また、上記いずれかの方法では、皮膜を形成する際に微粉末同士の凝集も起こることから磁気異方性の方向が不揃いになり、磁気特性の低下が避けられない。

【0008】そこで本発明は、上記課題を解決し、合金粉末の粒子表面を、熱的に安定でかつ空隙等の欠陥が少ない特定の保護層で被覆して耐酸化性を改善し、しかも微粉末同士の凝集を抑制することで磁石としたときに高磁気特性が実現される $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末は、その粒子表面がフッ素化合物皮膜、酸化珪素皮膜、または、窒化珪素皮膜のいずれかで構成されることを特徴とする。

【0010】本発明に用いられる $Nd-F-e-B$ 系合金は、鑄造法、急冷法、還元拡散法などによって製造される。磁気特性を損なうことなく温度特性を改善する目的で、 $Dy$ 、 $Cu$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Al$ を添加してもよい。ボンド磁石に用いるには、平均粒径 $150\mu m$ 以下に微粉砕することが好ましい。粉砕に用いる粉砕機の形式は問わないが、酸化を防ぐために、不活性雰囲気中で粉砕が行える構造をもつことが必要である。例えば、有機溶媒を用いた湿式粉砕、あるいは微気酸素雰囲気下での乾式粉砕などを行うことができる。また、それぞれ公知の種々の粉砕機を用いることができ、粉砕形式は特に制限されない。

【0011】保護層がフッ素化合物皮膜の場合、好ましい平均膜厚は、 $0.1\sim 0.2\mu m$ である。フッ素化合物は公知のものをを用いることができ、 $150^\circ C$ 以下の低温硬化が可能であることが望ましい。 $150^\circ C$ を超える高温で被膜を形成すると、 $Nd-F-e-B$ 系合金の組織が変化し、磁気特性の劣化を引き起こすからである。また、溶媒可溶であることが望ましい。溶液からの被膜形成が可能で、粉末表面に均一に被膜を形成できるからである。

【0012】 $Nd-F-e-B$ 系ボンド磁石用合金粉末の粒子表面に、フッ素化合物皮膜で構成される保護層を形成するには、例えば、室温で合金粉末を攪拌機で攪拌させながらフッ素化合物を溶解した溶媒を噴霧して行う。このとき攪拌機内を $0.1\sim 1vol\%$ 酸素ガス雰囲気にするのが好ましい。酸素量が前記範囲外にあると、効率的な皮膜形成が困難になり、 $Nd-F-e-B$ 系合金の酸化や組織変化を引き起こし、磁気特性を低下させてしまうからである。

【0013】溶媒噴霧後は、攪拌機を昇温速度 $1\sim 3^\circ C$

／minで100～150℃に加熱する。均一かつ緻密な皮膜形成と磁気特性低下の抑制を両立させるためには、適当な昇温速度、焼成温度の条件で行う。

【0014】保護層が酸化珪素皮膜、または、窒化珪素皮膜の場合、好ましい平均膜厚は、0.01～0.1μmである。皮膜の形成は、例えばスパッタリング法で行うことができる。スパッタリング装置は、絶縁物をターゲットとして使用できるものであれば特に限定されない。

【0015】酸化珪素皮膜を形成する場合はターゲット材にSiO<sub>2</sub>ターゲットを用い、0.1～10vol%酸素-アルゴン混合ガス雰囲気中で、窒化珪素被膜を形成する場合はSiN<sub>4</sub>ターゲットを用い、0.1～10vol%酸素-アルゴン混合ガス雰囲気中で、反応性スパッタリングを行う。雰囲気中の酸素または窒素の濃度が0.1vol%未満であると形成される皮膜に欠陥が生じやすく、10vol%を超えると皮膜形成速度が低下し、効率よく成膜できない。

【0016】

【実施例】実施例1・・・Nd-Fe系合金粉末（米国ゼネラルモーターズ社製、商品名：MQP-B）を、脱水エタノールを溶媒として用いた振動ボールミルで粉碎し、平均粒径が約30μmの微粉末とした。

【0017】この微粉末を、0.1vol%酸素の窒素-酸素混合ガス雰囲気中の攪拌機内で攪拌させながら、微粉末量に対して1重量%フッ素化合物量となるようにフッ素化合物溶液を滴下した。フッ素化合物には、非晶質フッ素樹脂溶液（旭硝子（株）製、商品名：サイトップ）を用い、攪拌機には、高速攪拌機（深江工業（株）製、商品名：ハイスピードミキサーFS-1）を用い

た。溶液滴下後、1℃／minで150℃まで昇温し、その温度で2時間保持した後に冷却することでフッ素化合物皮膜を形成した。

【0018】被膜を形成した微粉末について、65℃、90%RHの恒温高湿槽内に1000時間保持し、その前後の磁気特性を比較して熱特性を調べた。磁気特性は、微粉末をパラフィンと混合し、20kOeの磁場中で成形したものを、振動試料型磁束計（VSM）で測定した。なお、この測定において、反磁界補正はしなかった。また、熱処理後の粉体について、目視評価をした。結果を表1に示す。

【0019】実施例2・・・フッ素化合物溶液を、実施例1で用いた微粉末量に対して2重量%フッ素化合物量となるように滴下した他は、実施例1と同様にしてフッ素化合物皮膜を形成し、実施例1と同様の評価をした。結果を表1に示す。

【0020】比較例1・・・実施例1で得られたフッ素化合物被膜を形成する前の微粉末について、実施例1と同様の評価をした。結果を表1に示す。

【0021】実施例3・・・Nd-Fe系合金粉末（米国ゼネラルモーターズ社製、商品名：MQP-B）を、窒素ガスをキャリアとしたジェットミルで粉碎し、平均粒径が約10μmの微粉末とした。この微粉末に、実施例1と同様にしてフッ素化合物皮膜を形成し、実施例1と同様の評価をした。結果を表1に示す。

【0022】比較例2・・・実施例3で得られたフッ素化合物被膜を形成する前の微粉末について、実施例1と同様の評価をした。結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

		磁気特性			熱処理後の粉体の 目視評価
		飽和磁束 $4\pi I_m$ (kG)	保磁力 $H_{c j}$ (kOe)	最大磁気抵抗 $(BH)_{max}$ (MGoe)	
実施例 1	熱処理前	10.1	9.6	11.8	やや 変色あり
	熱処理後	10.1	9.6	11.8	
実施例 2	熱処理前	10.1	9.6	11.8	変色なし
	熱処理後	9.9	9.6	11.6	
実施例 3	熱処理前	10.0	10.2	12.2	やや 変色あり
	熱処理後	9.8	10.2	12.1	
比較例 1	熱処理前	10.1	9.6	11.9	錆が発生
	熱処理後	9.8	7.7	9.0	
比較例 2	熱処理前	10.1	10.3	12.4	錆が発生
	熱処理後	9.7	8.0	9.4	

【0024】実施例4・・・実施例1で得られたフッ素化合物被膜を形成する前の微粉末を、0.2vol %酸素のアルゴン-酸素混合ガス雰囲気中で、イオンガン方式のスパッタリング装置により、SiO<sub>2</sub>ターゲットを用いて10分間スパッタリングした。スパッタリングの間は微粉末を攪拌し続けた。このようにして酸化珪素被膜を形成した微粉末について、400℃の大気炉で1時間熱処理し、その前後の磁気特性を比較して熱特性を調べた。磁気特性は、実施例1と同様の方法で行った。結果を表2に示す。

【0025】実施例5・・・実施例4と同様の方法で、但し、スパッタリング時間を30分間として、酸化珪素被膜を形成した微粉末を得た。得られた微粉末について、実施例4と同様にして熱特性を調べた。結果を表2に示す。

【0026】実施例6・・・実施例3で得られたフ

ッ素化合物被膜を形成する前の微粉末を、0.2vol %酸素のアルゴン-酸素混合ガス雰囲気中で、イオンガン方式のスパッタリング装置により、SiN<sub>x</sub>ターゲットを用いて30分間スパッタリングした。スパッタリングの間は微粉末を攪拌し続けた。このようにして窒化珪素被膜を形成した微粉末について、実施例4と同様にして熱特性を調べた。結果を表2に示す。

【0027】比較例3・・・実施例1で得られた被膜形成前の微粉末について、実施例4と同様の評価をした。結果を表2に示す。

【0028】比較例4・・・実施例3で得られた被膜形成前の微粉末について、実施例4と同様の評価をした。結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

		磁気特性		
		飽和磁束 $4\pi Im$ (kG)	保磁力 $Hc_j$ (kOe)	最大磁気磁矩 <sup>*</sup> -積 $(BH)_{max}$ (MGoe)
実施例 4	熱処理前	10.1	9.6	11.8
	熱処理後	10.1	9.4	11.1
実施例 5	熱処理前	10.0	9.6	11.6
	熱処理後	10.0	9.6	11.5
実施例 6	熱処理前	10.0	10.2	12.2
	熱処理後	9.9	9.9	11.6
比較例 3	熱処理前	10.1	9.6	11.9
	熱処理後	10.1	7.7	9.2
比較例 4	熱処理前	10.1	10.3	12.4
	熱処理後	10.1	7.6	9.0

【0030】以上の結果より、本発明によれば、Nd-Fe-B系ボンド磁石用合金粉末の耐酸化性が改善され、かつ高い磁気特性が実現されることがわかる。

【0031】

【発明の効果】本発明により、合金粉末の粒子表面を、

熱的に安定でかつ空孔等の欠陥が少ない特定の保護層で被覆して、耐酸化性を改善し、しかも微粉末同士の凝集を抑制することで磁石としたときに高磁気特性が実現されるNd-Fe-B系ボンド磁石用合金粉末が提供される。